

Шатковский Я.А., Закиров И.Ф., Обабоков Н.В.
shatyaros@mail.ru

КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Аннотация. Исследован процесс приготовления пористого композиционного керамического материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, включающий синтез пенокриогеля с добавкой $\text{ZrO}_2\text{-7\% Y}_2\text{O}_3$, замораживание, сушку и спекание. Обсуждены особенности микроструктуры и фазового состава пористой керамики $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, связанные с армированием керамическими волокнами.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид иттрия, поливиниловый спирт, пенокриогели, керамический композиционный материал, керамические волокна, пористая керамика.

Abstract. The process of preparing a porous composite ceramic material based on partially stabilized zirconium dioxide, including synthesis of foam-cryogel with the addition of $\text{ZrO}_2\text{-7\% Y}_2\text{O}_3$, freezing, drying and sintering, was investigated. The discussed of the microstructure and phase composition of porous $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ceramics associated with reinforcement with ceramic fibers are discussed.

Keywords: zirconium dioxide, yttrium oxide, polyvinyl alcohol, foam-cryogels, ceramic composite material, ceramic fibers, porous ceramics.

Введение

Пористые керамические композиционные материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония являются перспективным направлением для изготовления пористых конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации значительное механическое воздействие (носители катализаторов, искусственные эндопротезы костной ткани и т.д.). Высокие прочность и вязкость разрушения, обеспеченные трансформационным упрочнением в ZrO_2 , позволяют получать материал с развитой поровой структурой без катастрофической потери механической прочности, а химическая инертность диоксида циркония позволяет эксплуатацию в химически активных средах, включая биологическую среду организма [1,8,9]. К одному из способов порообразования в керамике, относится проведение непосредственно в ней химической реакции, сопровождающейся выделением газа. Вязкие растворы некоторых высокомолекулярных соединений, например, ПВС обладают свойствами ПАВ, поэтому проявляют себя хорошими стабилизаторами пены [2,3]. Замораживание

водного раствора ПВС и последующее его размораживание приводит к образованию упругих криогелей [4], а проведение аналогичного криогенного цикла со вспененным раствором способствует формированию пенокриогелей [5]. Одним из способов упрочнения пористых материалов является армирование.

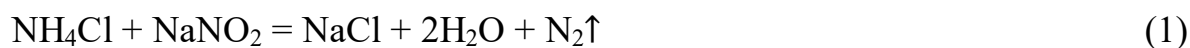
Целью настоящей работы являлась разработка основ технологического процесса синтеза керамики на основе ZrO_2 -7% Y_2O_3 армированной керамическими волокнами, с регулируемой пористостью керамической матрицы и с последующим исследованием деформационного поведения, прочностных и механических свойств, в том числе создание основ технологии получения композиционных материалов.

Экспериментальная часть

Композит получали по следующей технологии: предварительно синтезированный порошок ZrO_2 -7% Y_2O_3 измельчали в шаровой мельнице в водной среде. Полученную суспензию смешивали с керамическим волокном, сушили при комнатной температуре. Далее в определенном соотношении вводили 10% водный раствор ПВС с добавлением вспенивателей (смешение порошков хлорида аммония и нитрида натрия с водным раствором поливинилового спирта производилось при постоянном перемешивании) и проводили замораживание при $-20^{\circ}C$ в течение суток. После оттаивания и сушки на воздухе при $70^{\circ}C$ до постоянной массы (около 5 часов) образцы материалов спекали при $1200^{\circ}C$ в течение 1 часа. На рисунке 1 представлена технологическая схема получения пористой композиционной керамики на основе порошка ZrO_2 -7% Y_2O_3 .

Результаты и их обсуждение

Процесс вспенивания происходил в результате смешения хлорида аммония и нитрида натрия с водным раствором поливинилового спирта (ПВС) при постоянном перемешивании за счет протекания химической реакции с выделением газообразного азота:



Кратность образующейся пены $\beta = 5$.

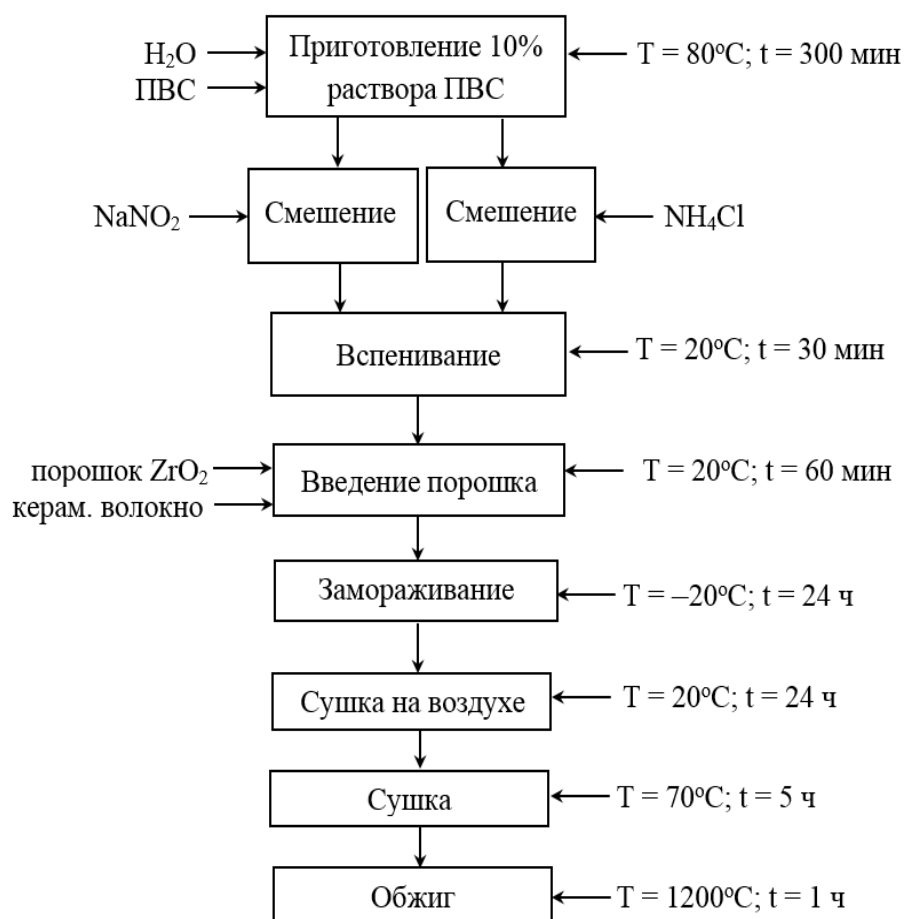


Рисунок 1 – Технологическая схема получения пористой композиционной керамики на основе порошка ZrO_2 -7% Y_2O_3

Достоинства предлагаемой реакции для генерирования газов состоят в том, что она является экзотермической, а нагрев реакционной смеси способствует гомогенизации исходного раствора поливинилового спирта. При проведении данной реакции наблюдается заметное увеличение температуры раствора вследствие высоких значений тепловых эффектов реакций. Отсутствие углекислого газа в пенах благотворно сказывается на их устойчивости вследствие подкисления среды. Самая устойчивая пена формируется в системах, содержащих в качестве восстановителей хлорид или нитрат аммония. В процессе реакции образуется не только азот, но и хлорид натрия, присутствие которого в полимерной матрице, упрочняет пеннокриогель и повышает его термостойкость.

Во избежание образования ликвадий, порошок частично стабилизированного диоксида циркония и керамического волокна вводили непосредственно перед началом активного вспенивания раствора.

У большинства типов керамических материалов роль микроструктуры сводится в основном к влиянию пористости. Имеющиеся поры уменьшают площадь поперечного сечения материала, к которой приложена нагрузка, и действуют так же, как концентраторы напряжений. На практике обнаруживается, что прочность пористой керамики определяется количеством пор и меняется с повышением пористости примерно экспоненциально.

На рисунке 2 представлен внешний вид поверхности полученной пористой керамики с содержанием 45 и 50% масс. порошка $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$.

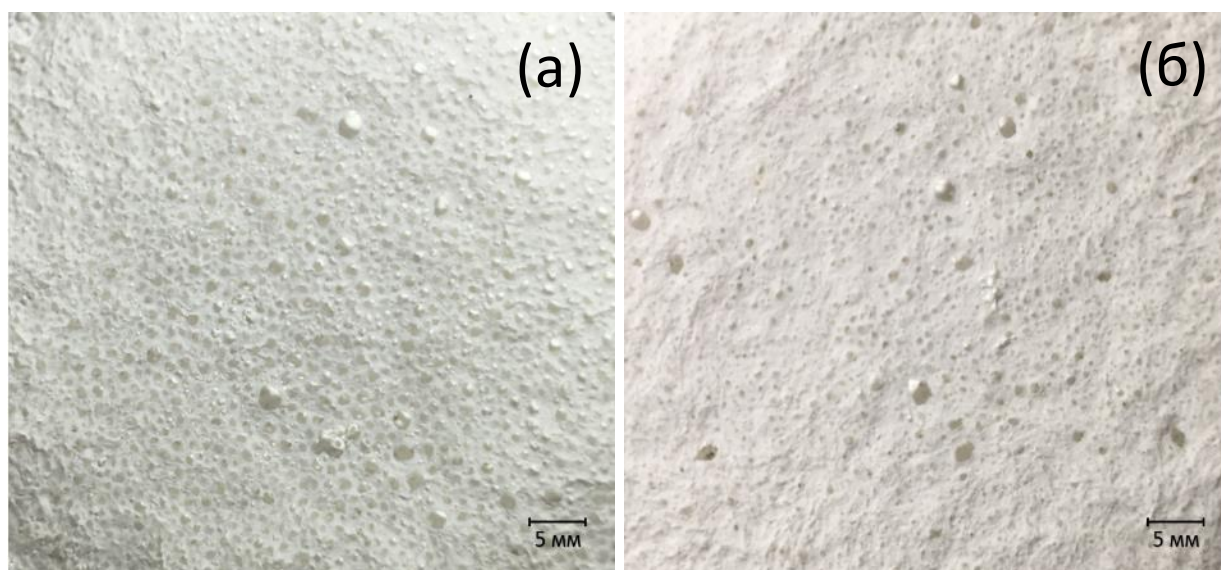


Рисунок 2 – Поверхность пористой керамики: (а) – с содержанием 45% масс. порошка $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$; (б) – с содержанием 50% масс. порошка $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$

В процессе исследований использовался порошок частично стабилизированного диоксида циркония с волокнами. Волокна позволяют блокировать нежелательные процессы приводящие к нарушению структуры формируемого пористого материала и способствуют усилению твердости образцов. Для успешного применения керамических волокон в создании таких инновационных материалов, помимо химической и термической стабильности при повышенных температурах, к ним предъявляется ряд других требований.

Первым из них является достаточная гибкость – для того, чтобы возможным было изготовление заготовок различной формы и размеров для дальнейшего формования композита. Достаточную гибкость, даже для материалов с высоким модулем упругости, обеспечивает малый диаметр волокон – гибкость обратно пропорциональна четвертой степени диаметра волокна.

После приготовления раствора ПВС, в систему для определения влияния усиливающих добавок вводили пластификатор (глицерин) в соотношении 1:1. После процесса заморозки – разморозки выявили, что пластификатор влияет на увеличение объёма образца.

Связь влаги с материалом является одной из наиболее важных характеристик при рассмотрении процесса сушки. На величину этой связи влияет дисперсность, структура и физико-химические свойства материала.

Продолжительность и параметры процесса сушки должны строго контролироваться во избежание высокой влажности обжигаемого образца или чрезмерной пересушки материала, нежелательного растрескивания и разрушения. Сушка пористых материалов отличается длительностью процесса и для выбора оптимального режима работы оборудования необходимо определять время сушки конкретного продукта при определенных внешних условиях.

Внешними параметрами процесса сушки и нагрева являются значения температуры, скорости и влагосодержания материала. На кривой кинетики сушки можно выделить три участка: прогрева, постоянной скорости (первый период) и падающей скорости (второй период). Период прогрева обычно незначителен по сравнению с другими периодами сушки. В периоде постоянной скорости сушки интенсивность процесса определяется внешними условиями, в периоде падающей скорости интенсивность удаления влаги зависит от сопротивления влагопереносу внутри материала.

При исследовании процесса удаления влаги из пористых материалов были проведены эксперименты по сушке образцов пористой керамики на воздухе и в сушильном аппарате. В зависимости от времени пребывания изделия в сушилке определялось изменение массы материала во времени. Далее проводился расчет влажности изделия и скорости изменения содержания влаги в продукте.

На рисунке 3 представлена полученная во время исследований зависимость влажности изделия от времени сушки при комнатной температуре и при температуре теплоносителя в сушильной камере 70°C.

При проведении микроструктурных исследований пористой керамики использовали микроструктурный или металлографический метод применяемый для исследования поверхности металлических и керамических поверхностей с помощью оптического (металлографического) микроскопа, позволяющий анализировать объекты с увеличением до 100 мкм. С помощью данного микроструктурного анализа, проведено изучение следующих параметров микроструктуры: формы, размера и строения пор; фазовый состав пористой керамики и так далее.

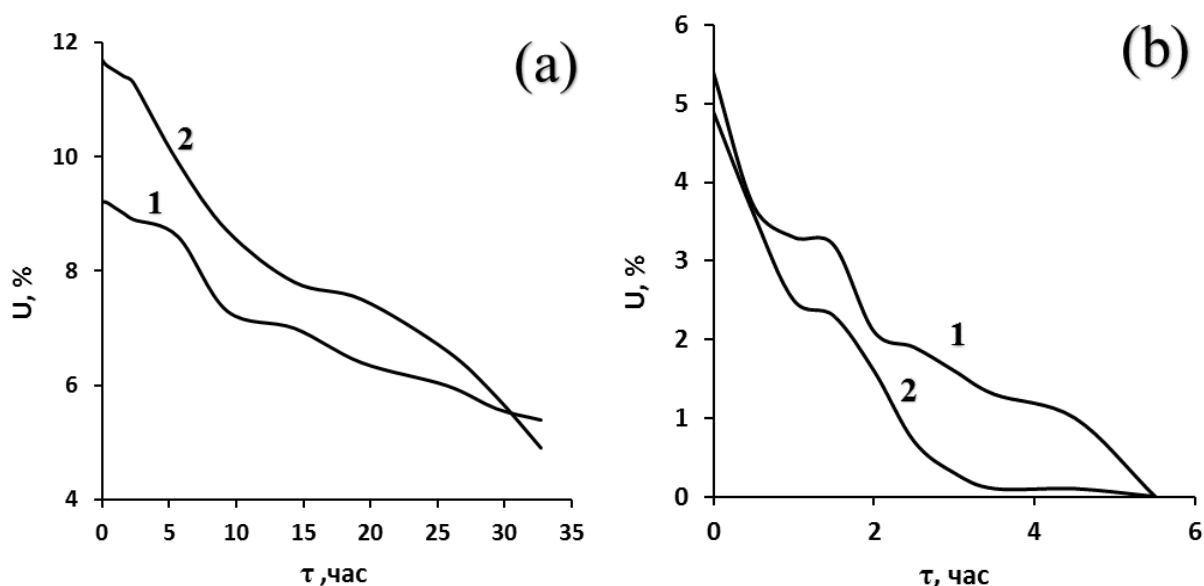


Рисунок 3 – Зависимость изменения влажности изделия от времени сушки при постоянной температуре (содержание порошка 50 масс.% (линия 1) и 45 масс.% (линия 2)): (а) на воздухе при $T = 20^\circ\text{C}$; (б) в сушильном аппарате при $T = 70^\circ\text{C}$

Изображение микроструктуры получают в отраженном свете, который несет информацию о поверхностном микрорельефе исследуемой поверхности объекта. Неровности на поверхности образца (например, следы механической обработки – микроцарапины) рассеивают падающий свет и при наблюдении в микроскоп выглядят темными.

Для проведения исследования необходимо сделать шлиф образца и рассмотреть поверхность среза под увеличением на наличие дефектов, микротрещин. Подготовку шлифов осуществляли с помощью системы пробоподготовки Struers. Съемку поверхности шлифов проводили на инвертированном металлографическом микроскопе Olympus GX-71F.

На рисунке 4 представлены снимки микроструктуры пористых материалов на основе порошка $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Исследования показали, что наилучшими характеристиками обладают материал с содержанием 45 и 50 масс. % порошка $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Этот интервал содержаний в дальнейшем использовали для получения конструкционной пористой керамики.

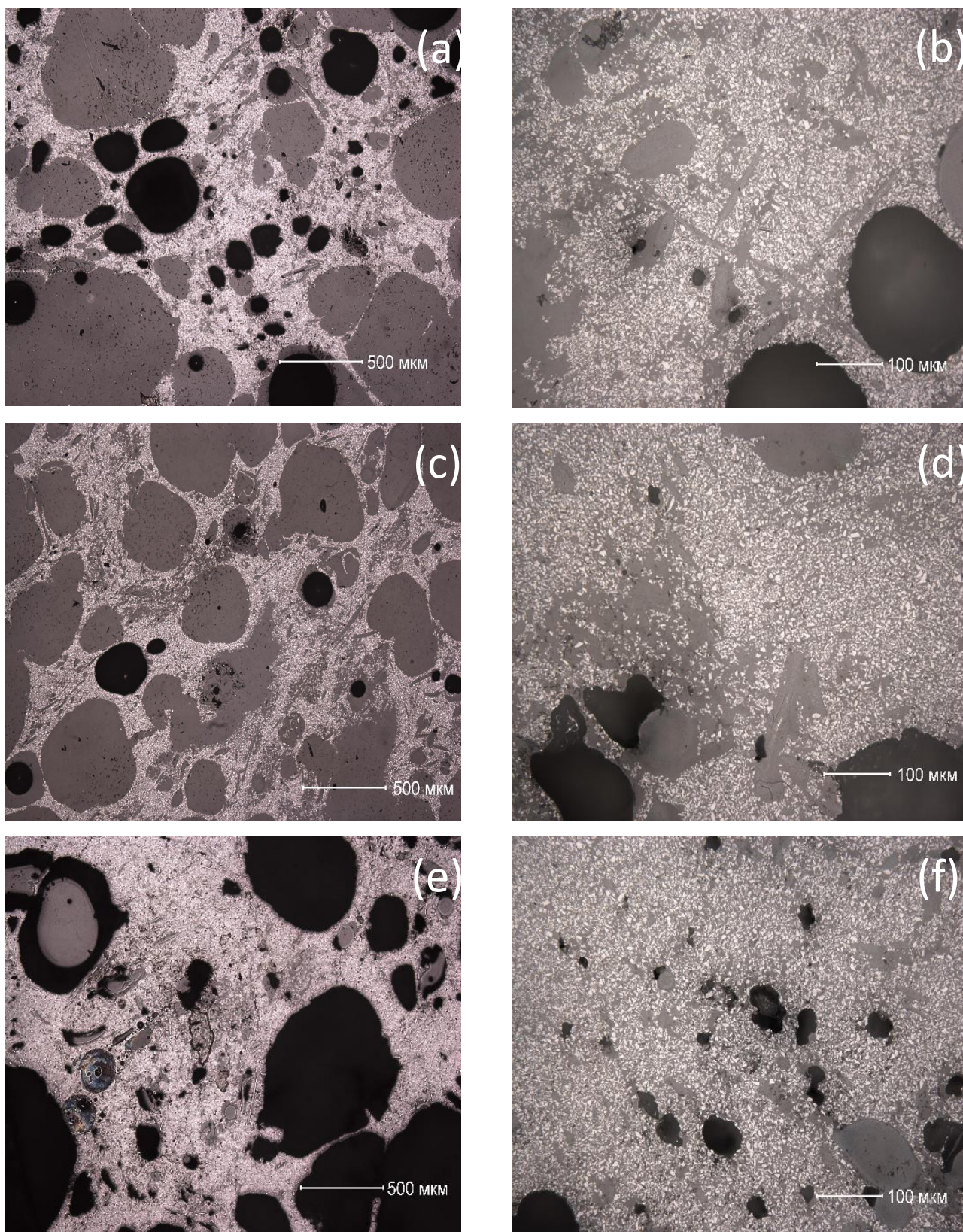


Рисунок 4 – Микроструктура пористых материалов на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$: (a) и (b); (e) и (f) – x5 и x20 увеличение образца с содержанием 50 масс. % $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$; (c) и (d) – x5 и x20 увеличение образца с содержанием 45 масс. % $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$;

Приведенные на рисунках 4а-4б (первый образец) и 4е-4ф (третий образец) микроструктуры пористых материалов с одинаковым содержанием порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ обличаются тем, что микроструктура первого образца характеризуется большей поверхностью контакта с воздухом и нагревателем при сушке, чем в 3 образце. В тоже время, третий образец в обличие от первого образца имеет большую плотность и близость расположения атомов.

Исследование микротвердости проводили при помощи прибора ПМТ-3М. Расчеты результатов проводили по формуле:

$$H_{\mu} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \cdot 10^6 \quad (2)$$

где H_{μ} – микротвердость, выраженная в МПа; P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н; d – среднее арифмет. значение длин обеих диагоналей отпечатка, мкм.

На рисунке 5 приведена сканирующая электронная микроскопия пористого образца после проведения испытания на микротвердость. На рисунке 5а и 5б представлены микроснимки поверхности материала с нанесенными отпечатками. Значение микротвердости для рисунка 5а варьируется от $1,81 \cdot 10^3$ до $2,24 \cdot 10^3$ МПа. Кроме того, четвертый отпечаток слева характеризуется значением микротвердости на уровне $4,04 \cdot 10^3$ МПа. Значение микротвердости для рисунка 5б варьируется от $1,85 \cdot 10^3$ до $2,38 \cdot 10^3$ МПа. Серые участки микроструктуры характеризуются открытыми порами, что отражается на значении микротвердости.

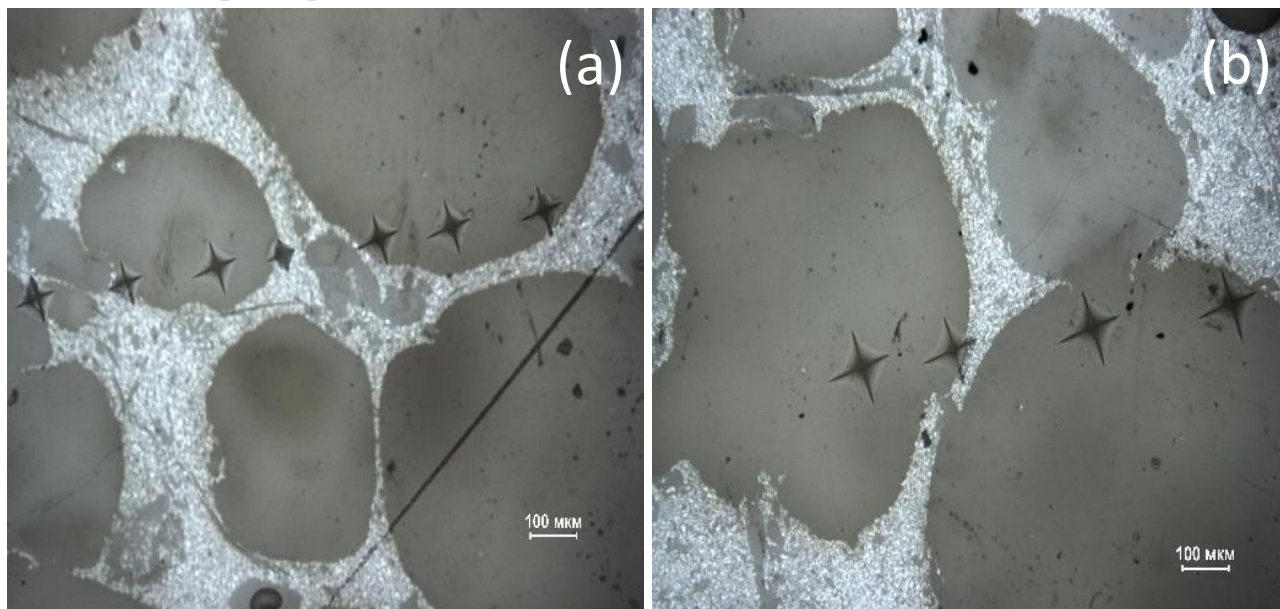


Рисунок 5 – Микроструктура пористых материалов на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$: (а) – с диагональю отпечатка около 100 мкм и нагрузкой 9,8Н; (б) – с диагональю отпечатка около 140 мкм и нагрузкой 19,6Н

Керамические покрытия с контролируемой пористостью, распределенными внутри микротрещинами и фрагментированной структурой, обладают преимущественной термостойкостью.

В определенной степени рассеянная пористость повышает вязкость разрушения жаростойких материалов благодаря микрорастрескиванию и торможению растущих трещинок микропорами.

Большая часть пор сообщается между собой, выходит на поверхность и может быть заполнена водой; такие поры считают открытыми. Небольшая часть пор изолирована, недоступна для заполнения водой: эти поры называют закрытыми. В связи с этим различают общую пористость изделий, которую составляют закрытые и открытые поры, и открытую, которую составляют только открытые поры.

Пористость керамики характеризуется следующими показателями:

Кажущаяся плотность ρ_k , г/см³ – плотность объемного материала, содержащего поры, определяли по формуле:

$$\rho_k = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Кажущаяся плотность образца рис. 2а составляла 3,686 г/см³, образца рис. 2б составляла 1,66 г/см³;

Общая пористость $P_{об}$ – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала, вычисляли по формуле:

$$P_{об} = P_o + P_z = (1 - \rho_u / \rho_t) \cdot 100\% \quad (4)$$

Общая пористость образца рис. 2а равна 38,4%, образца рис. 2б равна 72,4%;

Открытая пористость – объем открытых пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала, определяли по формуле:

$$P_o = P_{об} - P_z \quad (5)$$

Открытая пористость образца рис. 2а равняется 19,7%, для образца рис. 2б равняется 41,5%.

Заключение

Установлено, что структура пенокриогелей, размер и форма пор определяются температурой и продолжительностью криогенного структурирования, концентрацией полимера в исходном растворе, молекулярной массой ПВС и содержанием в его молекулах ацетильных группировок.

Полученные в ходе проведения экспериментов результаты позволили сформулировать рекомендации по технологическому режиму получения пористых композиционных материалов с керамической матрицей на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ армированных керамическими волокнами с необходимым объёмом порового пространства и крупностью пор.

Изученные закономерности изменения механических свойств керамики от пористости позволяют направленно контролировать соотношение между объёмом порового пространства и эксплуатационными свойствами материала, что существенно расширяет возможности её практического применения.

Впервые в рамках одной работы изучены структура, механические свойства (микротвердость, плотность материала, открытая и общая пористость), деформационное поведение керамики на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в широком интервале изменения объема порового пространства и армированных пористых композиционных материалов.

Библиографический список

1. Буякова С. П. Получение, фазовый состав и механические свойства пористой керамики на основе плазмохимического диоксида : спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Буякова С. П. – Томск, 2000. – 19 с. – Место защиты: Томск. политехн. ун-т.
2. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – Москва : Химия, 1983. – 312 с.
3. Хохлов А. Р. Лекции по физической химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. – Москва : Мир, 2000. – 396 с.
4. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 31. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта / В. И. Лозинский, Н. Г. Сахно, Л. Г. Дамшкалн [и др.] // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73, № 2. – С. 225–234.
5. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 25. Влияние пав на свойства и структуру газонаполненных (вспененных) криогелей поливинилового спирта / Лозинский В. И., Дамшкалн Л. Г., Курочкин И. Н., Курочкин И. И. // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 5. – С. 649–662.
6. Особенности деформационного поведения пористых керамических материалов на основе оксидов циркония и алюминия / И. Н. Севостьянова, Т. Ю. Саблина, Н. Л. Савченко [и др.] // Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций : XII междунар. конф. (Екатеринбург, 21–25 мая 2018 г.) : сб. материалов. – Екатеринбург, 2018. – С. 339.
7. Степанюк А. В. Влияние пористости на структуру, деформационные характеристики и разрушение спеченной керамики $\text{ZrO}_2(\text{Me}_x\text{O}_y)$ / А. В.

- Степанюк, В. В. Фадеев, Е. С. Калатур // Современные техника и технологии : сб. докл. XX Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Тосмк : Нац. исслед. Том. политехн. ун-т, 2014. – С. 99–100.
8. Porous ceramics obtained with the use of aluminum hydroxide powder / I. A. Zhukov, E. S. Dedova, S. P. Buyakova [et al.] // Oriental Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 32, Is. 1. – P. 93–100.
 9. The Effect of Porosity and Grain Size on the Phase Composition and Mechanical Properties of Zirconium-Dioxide-Based Ceramic / N. L. Savchenko, T. Y. Sablina, I. N. Sevostyanova [et al.] // Technical Physics Letters. – 2018. – Vol. 44, Is. 8. – P. 663–666.